

Fenton法氧化处理水中土霉素的研究

李魁晓 曹楠 张昱 杨敏* 易其臻

(中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要 为了评价 Fenton法预处理抗生素生产废水中残留的高浓度土霉素的可行性,对 Fenton试剂 ($\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$)法催化氧化降解水溶液中的土霉素进行了研究。探讨了 H_2O_2 与 Fe^{2+} 投加比例、投加量以及起始 pH 值对降解效果的影响,同时考察了土霉素废水中大量共存的草酸根离子对氧化过程的影响。结果表明,当 H_2O_2 与 Fe^{2+} 按照 5:1 的比例投加时降解效率最高,最佳初始 pH 值在 3.0~4.0 之间。在最佳投加比例下, H_2O_2 投加量为 0.9 mmol/L, 100 mg/L 的土霉素可在 10 min 内得到完全降解。最佳反应条件下经过处理后土霉素水溶液 TOC 的去除率达 40% 左右,可生化性 (BOD_5/COD) 也得到明显的改善。水中共存的草酸根离子对氧化效率具有明显的影响,但通过增加亚铁离子的量可以消除草酸的影响。

关键词 土霉素 Fenton试剂 草酸根离子

中图分类号 X703.1 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2008)07-0865-04

Study on Fenton reagent degradation of oxytetracycline in aqueous solution

Li Kuixiao Cao Nan Zhang Yu Yang Min Yi Qizhen

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

Abstract Degradation of oxytetracycline by Fenton reaction was studied in this paper. The influences on the degradation rate of reaction conditions were discussed. Moreover, the effect of oxalic acid on oxytetracycline degradation was studied. The results showed that the optimum ratio of hydrogen peroxide and ferrous is 5 to 1, and the optimum pH occurred at 3.0~4.0. Under the optimal conditions of that initial pH = 3, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.9 \text{ mmol/L}$, the ratio of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 5$, and reaction time = 30 min, 100 mg/L oxytetracycline was completely degraded within 10 min, correspondingly 40% TOC removal and significant improvement of biodegradability were observed. Oxalic acid present in solutions suppressed the oxidation efficiency while its inhibition influence could be eliminated by the excessive add of ferrous.

Key words oxytetracycline; Fenton reagent; oxalic acid

土霉素 (oxytetracycline) 又称为氧四环素,属于四环素类广谱抗生素。作为抗菌制剂和生长因子被广泛的应用于人类和动物^[1~3]。土霉素生产废水属于高浓度有机废水,废水中含有大量的难生物降解并对微生物有抑制作用的土霉素及其中间代谢产物。目前国内外还没有抗生素生产废水中土霉素浓度的控制标准。废水中含有的高浓度抗生素不但直接影响了废水生物处理的效果而且在排入到土壤和水环境中后容易导致抗药菌的产生,从而对生态环境和人体健康构成了威胁^[4]。因此为了保证废水的生物处理系统的正常运行,并消减废水中含有的抗生素对抗药菌的诱导,需要对土霉素生产废水进行适当的预处理措施。近年来,高级氧化技术 (advance oxidation processes, AOPs) 如臭氧氧化、湿式氧化、光催化氧化等被广泛的应用于难降解有机物的

预处理。在 AOPs 中, Fenton 试剂法由于比其他的氧化方法具有更高的氧化效率,而且投资低、操作简单等优点,而得到广泛应用^[5~8]。

本研究利用 Fenton 试剂对水溶液中的土霉素进行催化氧化处理,考察了 H_2O_2 与 Fe^{2+} 投加比以及投加量对水中土霉素去除效果的影响。同时,对影响水中土霉素 Fenton 氧化过程的因素进行了初步探讨。

基金项目: 国家自然科学基金杰出青年基金资助项目 (50525824);
天津市科技创新专项资金资助项目 (06FZZD SH00900);
国家自然科学基金资助项目 (20477057)

收稿日期: 2008-01-05; **修订日期:** 2008-03-15

作者简介: 李魁晓 (1978~), 男, 博士研究生, 主要从事水处理治理技术的研究工作。E-mail: likuixiao@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: yangmin@rcees.ac.cn

1 材料与方法

1.1 实验仪器及试剂

高效液相色谱仪 (Agilent 1100液相色谱仪, 美国 Agilent公司), 总有机碳分析仪 (TOC-5050, Shimadzu公司, 日本), pH计 (WTW pH-Meter Multiline P4, 德国)。

土霉素标准品 (CAS no. 2058-46-0) 购自 Sigma-aldrich公司, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_2O_2 (30%), 草酸钠, NaOH等试剂均购自北京试剂公司。其他试剂均为分析纯, 实验中所有水溶液均由 Milli-Q (Millipore, Watford, 英国) 纯水配制。

1.2 实验方法

称取土霉素标准样品, 用去离子水配成 100 mg/L 溶液。试验在烧杯中批量进行。室温条件下, 取一定体积的土霉素水溶液加入烧杯中后, 在搅拌条件下, 用 NaOH 和 H_2SO_4 调节 pH 到一定值, 然后加入一定量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 搅拌混匀后再加入一定量的 H_2O_2 开始催化氧化反应。于不同的反应时间取样, 立即加入 NaOH 液, 调节 pH 到 7.5~8.0 左右, 终止 Fenton 反应, 静置沉淀。

1.3 分析方法

COD 采用化学需氧量速测仪 (CTL-12, 华通环保仪器厂, 河北)。BOD 采用 BOD₅ 自动测定仪 (WTW OxiTop-12, 德国)。

样品过 0.45 μm 滤膜, 取 20 μL 进行液相色谱检测 (Agilent 1100 液相色谱仪, 美国 Agilent 公司), 以峰面积对照标准曲线, 得到样品的土霉素含量。HPLC 检测条件: 色谱柱: Zorbax C18 (250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μm); 流动相 A: 0.01 mol/L 的草酸缓冲溶液, 流动相 B: 乙腈 甲醇 = 1:1 (体积比); 柱温: 26 $^{\circ}\text{C}$; 流速 1 mL/min; 检测波长: 355 nm; 进样量: 20 μL 。总有机碳分析采用总有机碳分析仪 (TOC-5050)。

2 结果与讨论

2.1 H_2O_2 与 Fe^{2+} 的投加比例对土霉素降解效果的影响

H_2O_2 与 Fe^{2+} 投加量的比值对 Fenton 试剂的氧化性能有很大的影响^[9,10]。过量的 H_2O_2 与 Fe^{2+} 都会与羟基自由基发生反应, 从而影响羟基自由基对有机物的氧化。为了确定在氧化土霉素过程中最佳的 Fe^{2+} 与 H_2O_2 投加量的比, 首先在 pH = 3 的条件

下固定 H_2O_2 的投加量 (0.5 mmol/L), 改变 Fe^{2+} 的投加量 (0.025~0.2 mmol/L)。结果如图 1 所示。随着 Fe^{2+} 投加量的增加, 土霉素的去除率逐渐增加; Fe^{2+} 投加量为 0.1 mmol/L 时, 15 min 内土霉素的去除率为 92.35%; 将 Fe^{2+} 投加量增加 1 倍 (0.2 mmol/L), 15 min 内土霉素的去除率为 92.86%, 土霉素的去除率并没有随 Fe^{2+} 投加量的增加而按比例增加。表明进一步增加铁的投加量, 对于土霉素的去除没有太大的贡献。因此, 本研究确定 Fe^{2+} 的最佳投加量为 0.1 mmol/L, 即 H_2O_2 与 Fe^{2+} 的最佳投加比为 5:1。

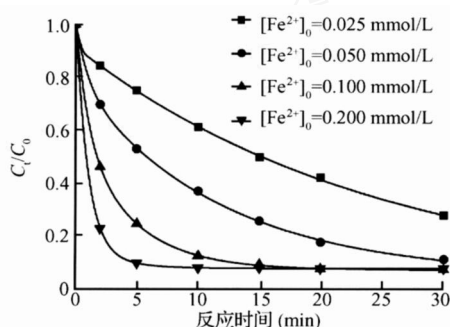


图 1 不同 Fe^{2+} 的投加量对土霉素去除的影响

$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.5 \text{ mmol/L}$

Fig 1 Effect of Fe^{2+} concentration on oxytetracycline removal

2.2 H_2O_2 与 Fe^{2+} 的投加量对土霉素降解效果的影响

在最佳 H_2O_2 与 Fe^{2+} 的投加比例确定后, 羟基自由基的产生量与 Fenton 试剂的投加量相关。在 H_2O_2 : $\text{Fe}^{2+} = 5:1$ 的条件下, 改变 Fenton 试剂投加量, 结果如图 2 所示。随着投加量的增加, 对土霉素的去除逐渐增加。当双氧水的投加达到 0.9 mmol/L 的时候, 土霉素可以完全被降解。再增加 Fenton 试剂的投加量对土霉素的去除效率没有明显改变。

2.3 pH 对土霉素降解效果的影响

按照经典的 Fenton 试剂反应理论, pH 值升高不仅抑制了 $\cdot\text{OH}$ 的产生, 而且使溶液中的 Fe^{2+} 以氢氧化物的形式沉淀而失去催化能力^[11,12], 当 pH 值低于 3 时, 溶液中的 H^+ 浓度过高, Fe^{3+} 不能顺利地被还原为 Fe^{2+} , 催化反应受阻, 即 pH 值的变化直接影响到 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的平衡体系, 从而影响 Fenton 试剂的氧化能力。因此本组实验研究了不同 pH 值条件下, Fenton 氧化土霉素的效果。

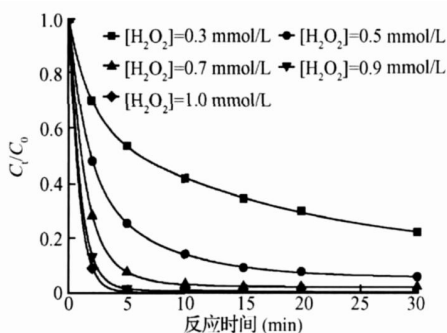
图 2 Fe^{2+} 与 H_2O_2 绝对投加量对土霉素降解的影响

Fig 2 Effect of Fe^{2+} and H_2O_2 amount on degradation of oxytetracycline

图 3 显示了当 H_2O_2 投加量为 0.5 mmol/L, Fe^{2+} 投加量为 0.1 mmol/L, 土霉素浓度为 100 mg/L, 反应时间为 30 min 时, 溶液初始 pH 值对土霉素去除效果的影响。从图 3 可以看出, Fenton 试剂在酸性条件下效果更好, 最佳 pH 值范围为 3.0~4.0, 此时的土霉素的去除率可以达到 99%。这个结果与以前的研究结论相似^[13,14]。

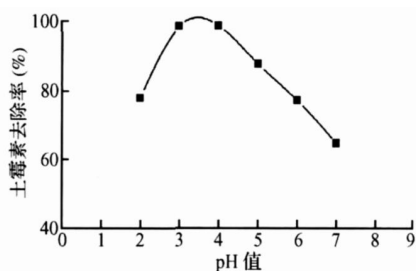


图 3 溶液初始 pH 值对土霉素降解效果的影响

Fig. 3 Effect of initial pH of the solution on efficiency of oxytetracycline degradation

2.4 草酸根离子对土霉素降解效果的影响

由于土霉素生产废水中含有大量的草酸根离子 (1~3 mmol/L), 因此本实验考察了草酸根离子对 Fenton 氧化过程中土霉素降解效果的影响。图 4 显示了当 H_2O_2 投加量为 0.9 mmol/L, Fe^{2+} 投加量为 0.18 mmol/L, 土霉素浓度为 100 mg/L, 反应时间为 30 min 时, 不同草酸根离子浓度 (0.25~3 mmol/L) 对氧化过程的影响。

结果表明, 草酸根离子能够明显抑制氧化效率。在草酸根离子为 2 mmol/L 时, 其他条件不变, 增加 Fe^{2+} 的量, 如图 5 所示, 随着 Fe^{2+} 的量的增加, 土霉素的氧化效率增加。这表明草酸根主要是通过络合 Fe^{2+} 而对氧化过程产生抑制作用。孙红文等^[15]曾

研究了碳酸根和磷酸根离子对 Fenton 氧化效率的影响, 表明碳酸根和磷酸根可以与羟基自由基生成次生自由基, 从而削弱了 Fenton 氧化作用。

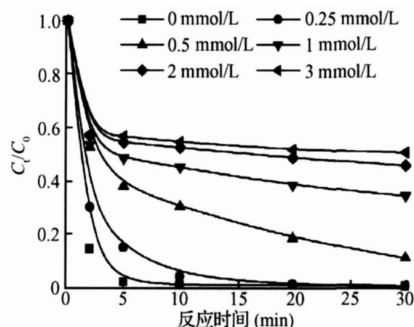


图 4 草酸根离子对土霉素氧化效果的影响

Fig. 4 Effect of oxalic acid on degradation of oxytetracycline

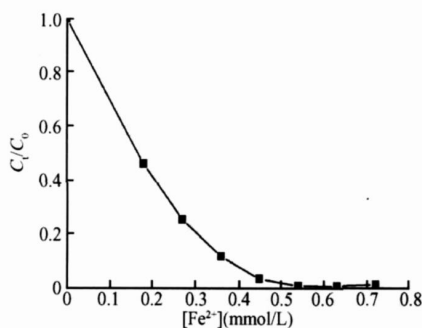
图 5 草酸根离子存在的条件下 Fe^{2+} 的量对氧化效果的影响 ($[\text{草酸}] = 0.2 \text{ mmol/L}$)

Fig. 5 Effect of Fe^{2+} on removal of oxytetracycline with presence of oxalic acid

2.5 氧化过程可生化性及有机碳的变化

为了评价 Fenton 试剂催化氧化预处理水溶液中土霉素的可行性, 在最佳氧化条件下考察了 Fenton 氧化过程中表示矿化度和可生化性的 TOC 和 BOD_5/COD 随反应时间的变化。如图 6 所示, TOC 去除率在反应 10 min 时为 40% 左右, BOD_5/COD 值在反应的前 5 min 上升很快, 从 0.03 增至 0.26, 30 min 后达到 0.29。

Fenton 试剂催化氧化土霉素的过程中, 土霉素及其降解中间产物的矿化主要发生在反应前 5 min 内, 而后主要为中间产物的继续降解和不完全氧化。 BOD_5/COD 的增加表明土霉素及其降解中间产物等有毒难降解物质的去除有效地提升了土霉素水溶液的可生化性, 有助于后续废水的生物处理。本研究的

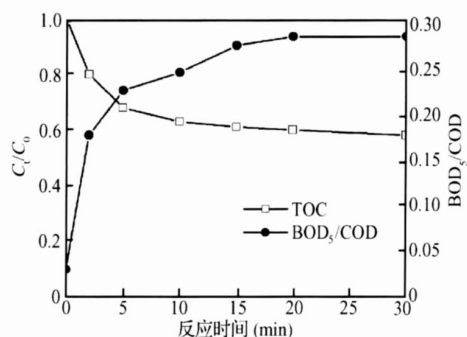


图6 土霉素水溶液 TOC及
 BOD_5/COD 值随反应时间的关系

Fig 6 Removal of TOC and variation of BOD_5/COD
during Fenton oxidation process

下一步工作将重点考察氧化过程中土霉素结构的变化以及土霉素结构中最小药效官能团的转化。

3 结 论

(1) Fenton试剂催化氧化法能够快速高效降解土霉素,而且对 TOC有较高的去除率。

(2) 降解土霉素的最佳反应条件为:双氧水与亚铁离子的比例为 5:1;溶液初始 pH 值为 3.0。在此反应条件下,使用 0.9218 (mmol/L) 的过氧化氢和亚铁离子处理 100 mg/L 的土霉素溶液,10 min 可得到很好的处理效果。

(3) 不同浓度的草酸根离子对土霉素的氧化过程有不同程度的影响,通过增加亚铁离子的量可以消除这种影响,证明草酸根离子是通过影响亚铁离子而对土霉素氧化过程产生影响的。

(4) 作为预处理手段, Fenton 氧化可以将有毒难降解物质氧化分解,降低了废水中有机污染物的负荷,从根本上改变了水质特性,有利于后续的生物处理过程。

参 考 文 献

- [1] Zhu J., Snow D. D., Cassada D. A., *et al* Analysis of oxytetracycline, tetracycline, and chlortetracycline in water using solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, **2001**, 928: 177~186
- [2] Kim S., Eichhorn P., Jensen J. N., *et al* Removal of antibiotics in wastewater: Effect of hydraulic and solid retention times on the fate of tetracycline in the activated sludge process. *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, 39: 5816~5823
- [3] Samah A. K., Meyer M. T., Boxall A. B. A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere*, **2006**, 65: 725~759
- [4] Boxall A. B. A., Kolpin D. W., Halling-Sørensen B., *et al* Are veterinary medicines causing environmental risks? *Environ. Sci. Technol.*, **2003**, 37: 286A~294A
- [5] Ma J. H., Song W. J., Chen C. C., *et al* Fenton degradation of organic compounds promoted by dyes under visible irradiation. *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, 39: 5810~5815
- [6] Kuo K. W. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Wat. Res.*, **1992**, 26: 881~886
- [7] Rivas E. J., Beltran F. J., Gimeno O., *et al* Optimisation of Fenton's reagent usage as a pretreatment for fermentation brines. *J. Hazard. Mater.*, **2003**, 96: 277~290
- [8] De Moraes J. L., Zamora P. P. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachate. *J. Hazard. Mater.*, **2005**, 123: 181~186
- [9] Neyens E., Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater.*, **2003**, 98: 33~50
- [10] Yoon J., Lee Y., Kim S. Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by Fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment. *Wat. Sci. Technol.*, **2001**, 44(5): 15~21
- [11] Kwon B. G., Lee D. S., Kang N., *et al* Characteristics of *p*-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. *Wat. Res.*, **1999**, 33: 2110~2118
- [12] Lu M. C., Lin C. J., Liao C. H., *et al* Influence of pH on the dewatering of activated sludge by Fenton's reagent. *Wat. Sci. Technol.*, **2001**, 44: 327~332
- [13] Sedlak D. L., Andren A. W. Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent. *Environ. Sci. Technol.*, **1991**, 25: 777~782
- [14] Bigda R. J. Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chem. Eng. Prog.*, **1995**, 91: 62~66
- [15] 孙红文, 吕俊岗, 翟洪艳. Fenton法与光-Fenton法降解 2,4-D 的研究. *环境化学*, **2005**, 24: 365~369